

69 MAY 2003 #2

PCT/JP 03/12929

10/528476

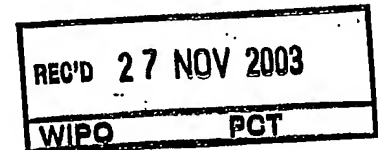
09.10.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月11日



出願番号  
Application Number: 特願2002-299388  
[ST. 10/C]: [JP 2002-299388]

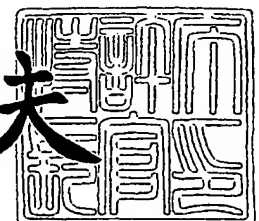
出願人  
Applicant(s): 旭硝子株式会社  
日本バルカー工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02153JP

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/10

【発明の名称】 半導体装置用シール材

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社千葉工場内

【氏名】 鷺見 直子

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社千葉工場内

【氏名】 神谷 浩樹

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県五條市住川町テクノパークなら工業団地 5 - 2  
日本バルカー工業株式会社内

【氏名】 岡崎 雅則

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県五條市住川町テクノパークなら工業団地 5 - 2  
日本バルカー工業株式会社内

【氏名】 小林 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県五條市住川町テクノパークなら工業団地 5 - 2  
日本バルカー工業株式会社内

【氏名】 左村 義隆

## 【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000229564

【氏名又は名称】 日本バルカー工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100073461

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 武彦

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006552

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102807

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置用シール材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素ゴムをゴム成分とするシール材であって、前記フッ素ゴムがフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とし、かつ、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が、フッ化ビニリデン 25～70 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 15～60 モル%、テトラフルオロエチレン 15～60 モル%であり、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のフッ素含有量が 71.5～75 質量%である、ことを特徴とする半導体装置用シール材。

【請求項 2】

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫が、電離性放射線照射によりなされてなる、請求項 1 に記載の半導体装置用シール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置用シール材に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体の製造プロセスには、各種プラズマガス（ $O_2$ 、 $CF_4$ 、 $O_2+CF_4$ 、 $N_2$ 、 $Ar$ 、 $H_2$ 、 $NF_3$ 、 $CH_3F$ 、 $CH_2F_2$ 、 $CH_2F_6$ 、 $Cl_2$ 、 $BCl_3$ 、 $TEOS$ 、 $SF_6$ 等）を使用して微細な加工・処理を行う工程が含まれており、プラズマ処理は、それぞれの処理に適したプラズマ環境を実現させるため、半導体装置内の密封された処理チャンバー内で行われる。この処理チャンバー自体の密封や、処理チャンバーに設けられた被処理体の出し入れ用の開口部、配管系などの密

封には、通常、ゴム等の弾性体がシール材として使用されている。ところが、これらに使用されるシール材は、プラズマの照射を直接または間接的に受けるため、シール材からのパーティクルの発生やシール材の質量減少などの劣化が生じやすく、半導体の製造に多大な悪影響を及ぼすという問題があった。すなわち、パーティクルの発生は半導体製造の歩留まりを低下させ、質量減少が生じるとシール性が損なわれて、処理環境の維持が困難となる。このような問題を回避するため、耐プラズマ性に優れたゴム材料により構成されたシール材が求められている。

### 【0003】

耐プラズマ性に最も優れたゴム材料としては、ペルフルオロフッ素ゴムが知られているが、該ペルフルオロフッ素ゴムは非常に高価であり汎用性に乏しく、しかもＯ－リング等のシール材への成形加工性も充分でないため、適用範囲が限定されるという問題があった。そこで、より安価で、かつ十分な耐プラズマ性をも有するシール材が求められている。

他方、一般に、フッ素ゴムは、プラズマガスの種類によっては十分な耐プラズマ性を示さないことがあった。具体的には、フッ素ゴムは、主にフロロカーボン系ガスによるプラズマが使用されるエッチング工程においては有効であるが、酸素ガスのプラズマに対しては良好な耐性を発揮しにくい。したがって、従来は、酸素ガスが用いられるアッシング工程では、フッ素ゴムに比べて比較的良好な耐性を示すシリコンゴムが主に使用されており、エッチング工程の処理とアッシング工程の処理に使用されるシール材は、工程ごとに使い分けられていた。ところが、近年、一台の半導体製造装置において異なった処理を行うことが多くなり、同じ処理チャンバーでフロロカーボン系ガスと酸素ガスとが使用されるようになったため、何れのガスに対しても耐プラズマ性が良好なシール材が望まれるようになっている。

### 【0004】

これらの要望に対する対応として、安価なフッ素ゴムをベースにして、酸素ガスに対する耐プラズマ性を改善する方向で、種々のシール材の開発が試みられている。例えば、プラズマ遮蔽効果を持つシリカを配合させる技術（特許文献１参

照) や、フッ素ゴムにポリアミン系架橋剤を配合する技術(特許文献2参照) や、フッ素ゴムにポリアミン系架橋剤とポリオール系架橋剤を組み合わせる技術(特許文献3参照) や、さらに、フッ素ゴムに結晶性樹脂を添加することにより耐酸素プラズマ性と圧縮永久歪とに優れたシール材を得る技術(特許文献4参照) が、それぞれ報告されている。

#### 【0005】

しかしながら、さらに最近、半導体ウェハーのデザインルールの微細化やスループット向上などの半導体製造工程の諸課題を解決するために、酸素ガスとフロロカーボン系ガスとの混合ガスのプラズマが使用される場合が増加し、従来のエッチング工程やアッシング工程におけるプラズマ環境よりもさらに苛酷な環境となっており、上述した従来の技術によるシール材では、十分な耐プラズマ性を発揮し得ない現状となっている。すなわち、上述した技術によれば、プラズマとして酸素ガスもしくはフロロカーボン系ガスを単独で使用する場合には、耐プラズマ性を発現するものの、酸素ガスとフロロカーボン系ガスとの混合ガスのプラズマを使用する場合には、耐プラズマ性が不十分となるという問題があった。しかも、上述した技術のうち、シリカやポリアミン架橋に必要な受酸剤などを配合する必要がある技術については、これらの配合が原因となって新たに、シール材からのパーティクルや放出ガスなどの放出不純物が発生するという問題も懸念される。

#### 【0006】

なお、従来は、上述した公報においても記載されているように、耐プラズマ性に加え、十分なシール性能を発揮するうえで必要となる圧縮永久歪についても、半導体用シール材の課題とされてきたが、前述のようにプラズマ環境がより苛酷になってきている現状では、実際には、プラズマ照射により照射部分が分解・気化して、シール材の質量が減少し、それに伴い形状が変化して、シール材としての性能を保持できなくなることの方が、圧縮永久歪に起因するシール性能の低下よりも先に起こる。したがって、耐プラズマ性がシール材の寿命を決定する最も重要な要因となっている。

#### 【0007】

## 【特許文献 1】

特許第 2858198 号公報

【0008】

## 【特許文献 2】

特開 2001-114964 号公報

【0009】

## 【特許文献 3】

特開 2001-164066 号公報

【0010】

## 【特許文献 4】

特開 2002-161264 号公報

【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、各種のプラズマ環境において優れた耐プラズマ性を有し、しかも安価な半導体装置用シール材を提供することを目的とする。

【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、フッ素ゴムとしてフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体を選択し、かつそのフッ素含有量を従来よりも高い特定範囲に設計することが、前記課題を解決するのに有効であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかる半導体装置用シール材は、フッ素ゴムをゴム成分とするシール材であって、前記フッ素ゴムがフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とし、かつ、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が、フッ化ビニリデン 25～70 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 15～60 モル%、テトラフルオロエチレン 15～60 モル%であり、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／

テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のフッ素含有量が71.5～75質量%である、ことを特徴とする。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の半導体装置用シール材は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とするフッ素ゴムをゴム成分とするシール材である。

本発明においては、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が、フッ化ビニリデン25～70モル%、ヘキサフルオロプロピレン15～60モル%、テトラフルオロエチレン15～60モル%であることが重要である。さらに、フッ化ビニリデンの共重合割合は、好ましくは25～60モル%、より好ましくは25～50モル%であり、ヘキサフルオロプロピレンの共重合割合は、好ましくは20～55モル%、より好ましくは20～50モル%であり、テトラフルオロエチレンの共重合割合は、好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%であるのがよい。フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が前記範囲であることにより、フッ素含有量を後述する範囲に設定することができ、得られるシール材は、十分なゴム弾性を有するとともに、各種ガスに対する優れた耐プラズマ性をも備えたものとなるのである。しかも、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体は、ペルフルオロフッ素ゴムのように高価ではないため、得られるシール材は安価で汎用性に富むものとなる。

### 【0014】

本発明においては、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のフッ素含有量が71.5～75質量%であることが重要である。さらに、前記弾性共重合体のフッ素含有量は、好ましくは72～74.5質量%、より好ましくは72.5～74質量%であるのがよい。前記弾性共重合体のフッ素含有量が前記範囲よりも低いと、各種ガスに対して充

分な耐プラズマ性を発現させることができない。一方、フッ素含有量が前記範囲を超えると、得られるシール材は、ゴム弾性を失い、圧縮永久歪や低温における柔軟性も悪化することとなり、十分なシール性能が得られない。また、フッ素含有量が前記範囲を超えるような共重合体は、実質的に製造が容易でない。なお、フッ素含有量は、共重合体を燃焼させてフッ素イオンとしてトラップした後、イオン濃度計にてフッ素イオン濃度を定量することにより測定することができ、例えば、日本化学会誌，1973，p1236-1237に記載の方法によって測定すればよい。

#### 【0015】

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン以外のその他のモノマーをも共重合させたものであってもよい。その他のモノマーとしては、例えば、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン等のフッ素化オレフィン；ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（3，6－ジオキサー５－メチルー１－デセン）等のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）；等が挙げられる。その他のモノマーをも共重合させる場合、その共重合割合は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンの各共重合割合の合計に対して、30モル％以下であることが好ましく、15モル％以下であることがより好ましい。

#### 【0016】

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体は、分子中に、加硫部位として、臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有するものであってもよく、特に、該共重合体を後述する有機過酸化物加硫により加硫物とする場合には、加硫部位として臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有することが必須となる。臭素原子、ヨウ素原子または二重結合は、前記各モノマーを重合してフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体を製造する際に、臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有する連鎖移動剤や加硫部位モノマーを少量添加したり、得られた

弾性共重合体もしくはフッ素ゴムに熱処理やアルカリ処理等の後処理を施したりすることによって導入できる。前記連鎖移動剤としては、具体的には、例えば、ペルフルオロ（1，4-ジヨードブタン）、ペルフルオロ（1-ブロモ-4-ヨードブタン）、ペルフルオロ（1，6-ジヨードヘキサン）、ペルフルオロ（1，8-ジヨードオクタン）等が挙げられる。前記加硫部位モノマーとしては、具体的には、例えば、ペルフルオロ（3-ヨード-1-プロペン）、ペルフルオロ（4-ヨード-1-ブテン）、ペルフルオロ（4-ブロモ-1-ブテン）、ペルフルオロ（5-ブロモ-3-オキサー-1-ペンテン）、ペルフルオロ（6-ヨード-1-ヘキセン）等が挙げられる。なお、臭素原子、ヨウ素原子または二重結合の導入量は、特に制限されないが、例えば、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体中、臭素原子であれば0.05～1.5質量%、ヨウ素原子であれば0.01～5質量%、二重結合であれば0.001～3モル%とすることが好ましい。

#### 【0017】

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体を得る際の重合方法としては、特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の公知の方法を採用することができるが、好ましくは、乳化重合、懸濁重合がよい。また、重合開始反応としては、例えば、有機過酸化物開始剤やアゾ系開始剤等を用いるラジカル重合法、レドックス系触媒を用いるレドックス重合法、電離性放射線を用いる放射線重合法、熱や光を用いる重合法等が挙げられるが、好ましくは、ラジカル重合法、レドックス重合法がよい。

#### 【0018】

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の分子量は、特に限定されないが、物性や成形性の観点からは、2,000～500,000の範囲であることが好ましい。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のガラス転移温度は、特に限定されないが、10℃以下であるのが好ましい。10℃を超えると、低温での柔軟性に劣り、シール性が低下する傾

向がある。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体を加硫物とする際の加硫方法は、特に制限はなく、例えば、有機過酸化物加硫、ポリオール加硫、ポリアミン加硫等の従来公知の方法によればよい。なお、このときの加硫条件は、作業条件等により適宜設定すればよいのであるが、例えば、100～400℃で数秒～24時間程度とするのがよい。

#### 【0019】

前記有機過酸化物加硫は、有機過酸化物を加硫剤とし、不飽和多官能性化合物を加硫助剤とする加硫系で行うことが好ましい。有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(パーオキシベンゾエート)ヘキシシン-3,1,4-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルパーアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーフェニルアセテート等を用いることができる。また、不飽和多官能性化合物としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリブタジエン等を用いることができる。なお、有機過酸化物の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.1～3質量部とすることが好ましく、不飽和多官能性化合物の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.5～10質量部とすることが好ましい。

#### 【0020】

前記ポリオール加硫は、ポリヒドロキシ化合物を加硫剤とし、加硫促進剤および受酸剤を併用する加硫系で行うことが好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAF、ビスフェノールA、ヒドロキノン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物を好ましく用いることができる。また、加硫促進剤として

は、例えば、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド等の第4級ホスホニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロマイド、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩等の有機オニウム化合物を好ましく用いることができる。また、受酸剤としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛等の2価金属の酸化物または2価金属の水酸化物等を用いることができる。なお、ポリヒドロキシ化合物の使用量は、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.3~5質量部とすることが好ましく、加硫促進剤の使用量は、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.01~5質量部とすることが好ましく、受酸剤の使用量は、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して1~15質量部とすることが好ましい。

#### 【0021】

前記ポリアミン加硫は、ポリアミン化合物を加硫剤とし、受酸剤を併用する加硫系で行うことが好ましい。ポリアミン化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンジカルバメート、ジシンナミリデンヘキサメチレンジアミン等を用いることができる。また、受酸剤としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛等の2価金属の酸化物または2価金属の水酸化物等を用いることができる。なお、ポリアミン化合物の使用量は、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.3~3質量部とすることが好ましく、受酸剤の使用量は、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して1~30質量部とすることが好ましい。

#### 【0022】

前記フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫は、前述した有機過酸化物加硫、ポリオール加硫、ポリアミン加硫等によって行うこともできるが、特に、本発明においては、前記弾性共

重合体の加硫が電離性放射線照射によりなされてなることが好ましい。電離性放射線照射により加硫した場合、加硫剤、加硫促進剤、受酸剤等を配合する必要があるため、放出ガス量が少ないシール材が得られ、それにより、半導体製造装置系内を真空状態にする際に目標真空状態へ到達する速度が速く、スループットの向上を図ることができるという利点がある。また、電離性放射線照射により加硫するには照射前に成形を行う必要があり、一般に、成形物が変形しやすく附型性に乏しいという問題が懸念されるのであるが、本発明においては、フッ素含量が特定の範囲にあるため、附型性に優れ、成形物の変形が起りにくく、寸法誤差が少ない製品が得られる。

#### 【0023】

電離性放射線としては、特に制限はないが、例えば、電子線、 $\gamma$ 線が好ましい。放射線の照射量としては、好ましくは10～500kGy、より好ましくは30～200kGyの範囲とするのがよい。照射量が10kGy未満であると、架橋が不充分となる傾向があり、一方、500kGyを超えると、得られるシール材に劣化が生じる恐れがある。

本発明のシール材においてゴム成分となるフッ素ゴムは、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とするものであり、フッ素ゴム100質量部のうち該加硫物は少なくとも50質量部以上であることが好ましい。

#### 【0024】

前記フッ素ゴムには、本発明の効果を損なわない範囲で、前述した加硫剤、加硫助剤、受酸剤等の配合剤や、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレイ、タルク、ガラス繊維等の充填剤；酸化チタン、ベンガラ等の顔料；脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体；パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の等内部離型剤；他の樹脂やゴム；等を配合してもよい。

なお、本発明のシール材は、例えば、圧縮成形や押し出し成形等の従来公知の成形方法により成形することにより得ることができる。

本発明のシール材は、酸素ガスもしくはフロロカーボン系ガスが単独で 사용되는プラズマ環境は勿論のこと、酸素ガスとフロロカーボン系ガスとの混合ガス

のプラズマ環境下においても優れた耐プラズマ性を有するものである。したがって、ガスの種類に関わらず、あらゆる半導体装置において好適に使用することができる。しかも、安価で提供することができるので、汎用性に富み適用範囲が制限されることがないという利点もある。

### 【0025】

#### 【実施例】

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

なお、得られたシール材の評価は下記のようにして行った。

<耐プラズマ性>  $O_2/CF_4$ 混合ガス ( $O_2/CF_4=9/1$  流量比 (容積比))、 $O_2$ ガス、 $CF_4$ ガスの3種のガスに対する耐プラズマ性について、平行平板型低温プラズマ照射装置 (電極径  $\phi 300\text{ mm}$ 、電極間距離  $50\text{ mm}$ ) を用い、アース側電極上にシート状のシール材を載置して、出力  $RF 500\text{ W}$ 、プラズマ照射時間 3 時間、ガス総流量  $150\text{ sccm}$ 、真空度  $80\text{ Pa}$  の条件により、プラズマ照射試験を行ったときの試験前後のシール材の重量 (質量) を測定し、試験前の質量 (g) を  $x$ 、試験後の質量を  $y$  (g) として下記式により質量減少率を算出した。該質量減少率 (%) が少ないほど耐プラズマ性に優れると言える。

### 【0026】

$$\text{質量減少率 (\%)} = [(x - y) / x] \times 100$$

<圧縮永久歪> JIS-K-6262 に準じて、圧縮率が 25% になるようにスパーサーを挟み込んだ圧縮板で O-リング状シール材を圧縮し、 $230^\circ\text{C} \times 24$  時間にて圧縮永久歪率 (%) を測定した。

#### 【実施例 1】

1 L のステンレス鋼製オートクレーブに、脱酸素水  $600\text{ g}$ 、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム  $0.2\text{ g}$ 、リン酸水素二ナトリウム・12水和物  $2.1\text{ g}$ 、過硫酸アンモニウム  $0.6\text{ g}$ 、および 1, 4-ジヨードペルフルオロブタン  $0.4\text{ g}$  を仕込み、次いで、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン =  $8/82/10$  (モル比) の混合モノマー (A)  $65\text{ g}$  を

仕込み、オートクレープ内の圧力を 1.5 MPa・G とした。次に、オートクレープ内の温度を 70～73℃ に保ち、重合を行った。重合の進行によりオートクレープ内の混合モノマーが消費され、圧力が低下するので、オートクレープ内の圧力を 1.45～1.5 MPa・G に保つように、断続的にフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝36／26／38（モル比）の混合モノマー（B）を仕込み続けた。該混合モノマー（B）を 330 g 仕込んだ時点で、重合を停止し、オートクレープ内の気相を大気圧までパージし、フッ素ゴムのラテックスを得た。該ラテックスを 10% 塩化ナトリウム水溶液で凝集させた後、イオン交換水で洗浄し、120℃ で 24 時間乾燥して、フッ素ゴム 321 g を得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が 36／26／38（モル%）であり、フッ素含有量は 72.2 質量% であり、ヨウ素原子の含有量は 0.18 質量% であった。

#### 【0027】

次に、得られたフッ素ゴムを 30℃ でプレス成形して、シート（35 mm×5 mm×2 mm）と O-リング（線径 3.53 mm、内径 24.99 mm）とを作製した。次いで、該シートと O-リングとに、80 kGy の  $\gamma$  線を照射して加硫させ、シート状および O-リング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表 1 に示す。

#### 〔実施例 2〕

1, 4-ジヨードペルフルオロブタンを用いないこと、および、初期に仕込む混合モノマー（A）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝5／81／14（モル比）とし、重合の進行とともに断続的に仕込む混合モノマー（B）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝29／27／44（モル比）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、フッ素ゴム 312 g を得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が 29／28／43（モル%）であり、フッ素含有量は 73.0 質量% であった。

## 【0028】

次に、実施例1と同様にして、得られたフッ素ゴムを成形した後加硫させ、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

## 〔実施例3〕

実施例1で得られたフッ素ゴム100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサ-2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

## 【0029】

## 〔比較例1〕

1, 4-ジヨードペルフルオロブタンを用いないこと、および、初期に仕込む混合モノマー（A）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝17／62／21（モル比）とし、重合の進行とともに断続的に仕込む混合モノマー（B）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝43／22／35（モル比）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、フッ素ゴム325gを得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が44／22／34（モル%）であり、フッ素含有量は71.1質量%であった。

## 【0030】

次に、実施例1と同様にして、得られたフッ素ゴムを成形した後加硫させ、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

## 〔比較例2〕

1, 4-ジヨードペルフルオロブタンを用いないこと、および、初期に仕込む混合モノマー（A）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テ

トラフルオロエチレン＝22／65／13（モル比）とし、重合の進行とともに断続的に仕込む混合モノマー（B）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝50／25／25（モル比）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、フッ素ゴム316gを得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が50／25／25（モル％）であり、フッ素含有量は70.4質量％であった。

### 【0031】

次に、実施例1と同様にして、得られたフッ素ゴムを成形した後加硫させ、シート状およびOーリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

#### 〔比較例3〕

フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（「ダイエルG801」ダイキン工業製：フッ素含有量66質量％）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOーリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOーリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

### 【0032】

#### 〔比較例4〕

フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルG912」ダイキン工業製：フッ素含有量71質量％）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOーリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOーリング状のシール

材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

### 【0033】

#### [比較例5]

エチレン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「バイトンETP900」デュポン製：フッ素含有量67質量％）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、水酸化カルシウム3質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、230℃で24時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

### 【0034】

#### [比較例6]

フッ化ビニリデン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルLT302」ダイキン工業製：フッ素含有量62質量％）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

### 【0035】

#### [比較例7]

フッ化ビニリデン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルLT302」ダイキン工業製：フッ素含有量62質量％）100質量部、ポリエチレン樹脂粉末（「ミペロンXM220U」三井化学製）10質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリ

ング（線径 3.53 mm、内径 24.99 mm）状とに成形し、その後、それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

【0036】

〔比較例8〕

フッ化ビニリデン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルG501」ダイキン工業製：フッ素含有量68質量%）100質量部、ポリアミン架橋剤（「V-3」ダイキン工業製）3質量部、酸化マグネシウム10質量部をロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35 mm×5 mm×2 mm）状とOリング（線径 3.53 mm、内径 24.99 mm）状とに成形し、その後、それぞれ、230℃で24時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

耐プラズマ性<質量減少率>（％）			圧縮永久歪 （％）			
	フッ素含有量 （重量％）	O <sub>2</sub> +CF <sub>4</sub> ガス		O <sub>2</sub> ガス	CF <sub>4</sub> ガス	
実 施 例	1	72.2	3.5	1.4	0.8	33
	2	73.0	2.4	1.1	0.7	35
	3	72.2	3.4	1.3	0.8	31
比 較 例	1	71.1	7.5	5.2	3.0	32
	2	70.4	8.5	5.7	3.4	30
	3	66.0	14.2	8.8	5.1	25
	4	71.0	8.0	5.3	3.2	31
	5	67.0	12.6	7.2	4.7	35
	6	62.0	16.3	11.2	6.3	32
	7	62.0	14.5	9.3	5.7	35
	8	68.0	10.3	6.5	4.8	34

## 【0038】

表1の結果から、各比較例のシール材は、フッ素含有量が63.0～71.1質量%であるので、質量減少率が多い。特に、最も苛酷な条件であるO<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>混合ガスのプラズマ環境下における質量減少率は7.5～16.3%と非常に大きく、このようなプラズマ環境下においては形状変化が生じてシール材としての性能を保持することが困難となるものと推測される。これに対して、本発明のシール材はいずれも、全てのガスのプラズマ環境下において質量減少率が低く、特にO<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>混合ガスのプラズマ環境下における質量減少率は比較例と比べて約1/2～1/4と極めて低いものであり、各種ガスに対する耐プラズマ性に優れていることが明らかである。また、本発明のシール材は、圧縮永久歪についても良好であり、実用的なシール性能を有していると言える。したがって、本発明のシール材は、半導体装置に用いた場合に、従来のシール材に比べて長寿命化が図れるものであると推測される。

## 【0039】

## &lt;参考例&gt;

加硫方法の違いによる放出ガス量を評価するため、実施例1、実施例3、比較例4、比較例7および比較例8で得られたシール材について、スルー putt 法に準じて、放出ガス速度測定装置（日本真空技術製：形式「BB1683」）を用い、常温にて50時間放置後の放出ガス量を測定した。なお、放出ガス量は下記式により算出した。

$$Q = C (P_1 - P_2) / A$$

但し、Q：放出ガス量（Pa・m<sup>3</sup>/s・m<sup>2</sup>）

C：オリフィスのコンダクタンス（m<sup>3</sup>/s）

P<sub>1</sub>：測定室1の圧力（Pa）

P<sub>2</sub>：測定室2の圧力（Pa）

A：試料の表面積（m<sup>2</sup>）、とする。

## 【0040】

測定の結果、放出ガス量は、

実施例1のシール材：7.3×10<sup>-6</sup>（Pa・m<sup>3</sup>/s・m<sup>2</sup>）

実施例3のシール材：4.8×10<sup>-5</sup>（Pa・m<sup>3</sup>/s・m<sup>2</sup>）

比較例4のシール材：5.3×10<sup>-5</sup>（Pa・m<sup>3</sup>/s・m<sup>2</sup>）

比較例7のシール材：4.9×10<sup>-5</sup>（Pa・m<sup>3</sup>/s・m<sup>2</sup>）

比較例8のシール材：1.2×10<sup>-4</sup>（Pa・m<sup>3</sup>/s・m<sup>2</sup>）

であった。この結果から、アミン加硫による比較例8のシール材が放出ガス量が最も多く、これに次いで、パーオキサイド加硫による実施例3、比較例4および比較例7のシール材がほぼ同等レベルで放出ガス量が多いのに対して、電離性放射線照射にて加硫を行った実施例1のシール材は、極めて放出ガス量が少ないことが明らかである。

## 【0041】

## 【発明の効果】

本発明によれば、各種のプラズマ環境において優れた耐プラズマ性を有し、しかも安価な半導体装置用シール材を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種のプラズマ環境において優れた耐プラズマ性を有し、しかも安価な半導体装置用シール材を提供する。

【解決手段】 フッ素ゴムをゴム成分とする半導体装置用シール材であって、前記フッ素ゴムがフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とし、かつ、前記弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が、フッ化ビニリデン 25～70 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 15～60 モル%、テトラフルオロエチレン 15～60 モル%であり、前記弾性共重合体のフッ素含有量が 71.5～75 質量%である。

【選択図】 なし

特願2002-299388

出願人履歴情報

識別番号

[000000044]

1. 変更年月日

1999年12月14日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏名

旭硝子株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 9 9 3 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 9 5 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号

氏 名

日本バルカー工業株式会社